



Nanostruktury

Krzysztof Sajewicz

Instytut Fizyki UJ

Termin „nanostruktury” wywodzi się od przedrostka „nano”, określającego jedną miliardową, czyli 0,000000001 część pewnej całości. Jest to niezwykle mała, trudna do wyobrażenia wielkość. Dla porównania, 1 nanometr jest długością równą w przybliżeniu jednej milionowej średnicy główki od szpilki, a rozmiar pojedynczych atomów jest rzędu 0,1 nanometra. Nanotechnologia, stosunkowo nowa dziedzina wiedzy, zajmuje się wytwarzaniem oraz manipulacją obiektów o rozmiarach rzędu pojedynczych nanometrów lub dziesiątków nanometrów.

Właściwości nanostruktur

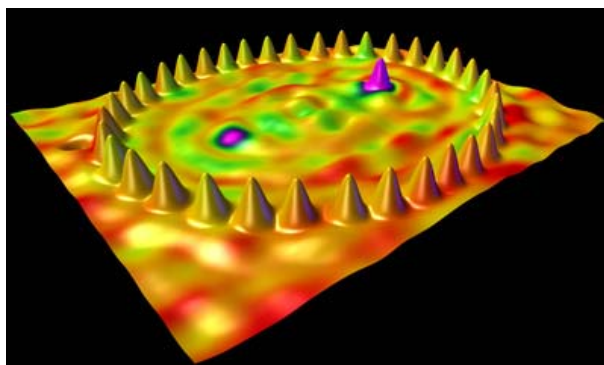
Wyobraźmy sobie jabłko. Czerwone, soczyste jabłko właśnie zerwane z drzewa. Zanim je ze smakiem zjemy, zastanówmy się najpierw nad następującym problemem fizycznym. Jeśli podzielimy jabłko na dwie połówki, otrzymamy dwa kawałki jabłka, które smakują identycznie jak całość, ponieważ mają te same właściwości chemiczne. Podzielmy teraz jedną z połówek. Właściwości smakowe się nie zmieniają. Pytanie brzmi: jak długo można dzielić jabłko na części, nie dochodząc do czegoś, co nie będzie miało żadnych właściwości jabłka?

Nie można dowolnie zmniejszać danego kawałka ciała stałego przy jednoczesnym zachowaniu jego wszystkich charakterystycznych własności fizycznych. Jednym z głównych powodów tego stanu rzeczy jest fakt, iż przy zmniejszaniu objętości dowolnej bryły złożonej z atomów, rośnie stosunek liczby atomów wchodzących w skład powierzchni, do atomów znajdujących się wewnątrz rozpatrywanego ciała. Po przekroczeniu pewnej granicy, właśnie rzędu kilkudziesięciu czy nawet kilkuset nanometrów, właściwości powierzchni ciała stałego w znacznym stopniu zaczynają wpływać na właściwości całego ciała. Zmniejszanie skali układu powoduje pojawienie się efektów kwantowych, które – ze względu na niezwykle małą wartość stałej Plancka – są do pominięcia w skali widzialnej „gołym okiem”.

Powstały na początku dwudziestego stulecia dział fizyki, zwany mechaniką kwantową, przypisuje każdej poruszającej się z określoną szybkością cząstce pewną długość fali. Fale te nazywamy falami materii. Ich długość określa wzór de Broglie’a:

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

gdzie h jest stałą Plancka, zaś p jest wartością pędu cząstki. Można teraz łatwo uzasadnić powyższe stwierdzenie dotyczące wyłonienia się efektów kwantowych, znajdując długość fali materii de Broglie'a (np. lecącego motyla lub idącego człowieka, nie wspominając o większych obiektach). Jeśli podstawimy do powyższego wzoru wartość pędu takich makroskopowych obiektów, otrzymamy długości fal, które będą daleko poza możliwościami najczulszych przyrządów pomiarowych. Jednak wartości pędu cząstek elementarnych, atomów, czy nawet klastrow złożonych z kilkudziesięciu atomów są już na tyle małe, że długości fal materii są znaczące. Fale te mogą ze sobą np. interferować i dawać w efekcie np. zjawiska zwane mirażem kwantowym, podobnie jak na rys. 1.



Rys. 1. Miraż kwantowy, lab. IBM [1]

Na tym rysunku uwidocznił obraz z mikroskopu STM, za pomocą którego ustawiono 36 atomów kobaltu w kształt elipsy na pewnej powierzchni. W jednym z ognisk tej elipsy ustawiono dodatkowy atom. W następstwie tego w drugim ognisku elipsy pojawił się jego pozorny obraz. Obraz ten jest efektem konstruktywnej interferencji fal elektronowych należących do elektronów powierzchniowych, uwięzionych wewnątrz eliptycznej bariery. Elektrony te ulegają rozproszeniu na dodatkowym atomie w ognisku elipsy. Położenie obrazu wynika z geometrycznych właściwości elipsy; wszystkie promienie wychodzące z jednego z ognisk, po odbiciu od granicy wyznaczonej przez kształt elipsy, zbiegają się w drugim ognisku.

Nieustanny rozwój nanotechnologii

Ostatnie dekady rozwoju cywilizacji charakteryzuje niezwykle przyspieszenie w niemal każdej dziedzinie ludzkiego życia. Powoduje to wzrost zapotrzebowania na coraz szybsze komputery, większe pamięci i łącza światłowodowe o większej przepustowości. W naturalny sposób wynika z tego tendencja do miniaturyzacji układów elektronicznych i poszukiwanie takich nowych materiałów, które spełniłyby coraz wyższe wymagania odbiorców. Zadaniem nano-

technologii jest tutaj zwiększenie wydajności, zmniejszenie ceny i wagi układów elektronicznych.

Od czasu wynalezienia tranzystora, zaczął się szybki rozwój techniki układów scalonych (tzw. małej, średniej i wielkiej skali integracji). Pierwszy prosty układ zintegrowany, złożony jedynie z 4 tranzystorów, opracował Jack Kilby z firmy Texas Instruments w 1958 roku. Pierwszy układ scalony powstał w roku 1961. W 10 lat później firma Intel zaprezentowała pierwszy mikroprocesor z 2250 tranzystorami, wykonany w technologii 10 mikrometrów (taka była nominalna odległość pomiędzy źródłem a drenem w tranzystorze unipolarnym). Po kolejnych dziesięciu latach powstał słynny intelowski mikroprocesor i8088 (29 000 tranzystorów w technologii 3 mikrometrów) i pierwszy komputer osobisty (ang. Personal Computer – PC), wyprodukowany przez IBM. Następne dekady charakteryzowały się podobnie szybkim rozwojem – w 2004 roku intelowski Pentium 4 zawierał 125 000 000 tranzystorów wykonanych w technologii 90 nm, więc zgodnie z definicją była to już nanotechnologia.

Jak powiedziano wyżej, konsekwencją zmniejszenia rozmiarów układu fizycznego może być zmiana jego właściwości fizycznych. Przyczyną tego będzie wpływ efektów kwantowych, które dla nanostruktur są znaczące. Przykładowo, dla bardzo małych odległości pomiędzy ścieżkami może dochodzić do tunelowania elektronów, czyli ich przepływu przez obszar dielektryczny, co tym samym zaburzy działanie bramek logicznych.

Metody wytwarzania nanostruktur

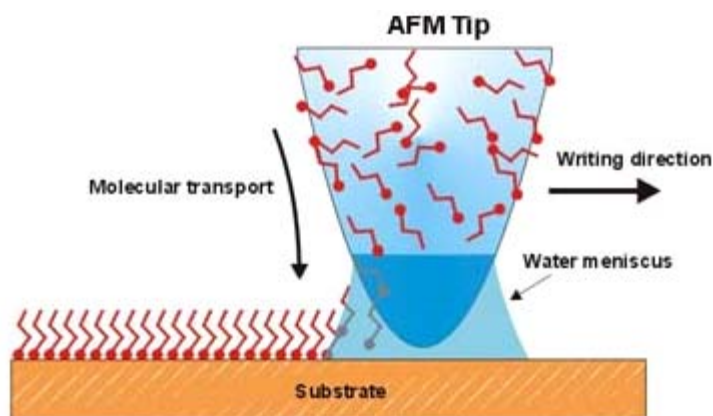
W celu wytworzenia określonej nanostruktury, można zastosować jedną z dwóch przyjętych metod, tzn. „top-down” lub „bottom-up”. Nazwy te są skrótowym angielskim określeniem danej metody. Pierwsza z nich, „top-down” (z góry na dół), polega na obróbce jednorodnego kawałka materiału w celu uzyskania żądanych nanostruktur.

Jedną z wielu używanych w tym celu technik, są techniki litograficzne. Ich wspólną cechą jest wykorzystanie selektywności trawienia różnych substancji w celu otrzymywania powtarzalnych wzorów na zadanej powierzchni. W tym celu tworzone są maski, które służą osłanianiu wybranego fragmentu powierzchni podczas naświetlania promieniowaniem zmieniającym właściwości materiału. Następnie płytką poddawana jest trawieniu, w wyniku czego usuwany jest fragment materiału i odsłonięty zostaje wzór na powierzchni, będący obrazem maski zastosowanej przy naświetlaniu.



Rys. 2. Przykładowe nanostruktury powstałe przez fotolitografię [2]

Jedną z ciekawszych technik litograficznych jest nanolitografia. Polega ona na bezpośredniej modyfikacji powierzchni przez ostrze mikroskopu sił atomowych (AFM). Ostrze to jest wykorzystywane w celu ułożenia cząsteczek na zadanej powierzchni przez skondensowaną na czubku ostrza miniaturową kropelkę wody. Metoda ta umożliwia tworzenie nanostruktur o wymiarach poniżej 100 nm (rys. 3).

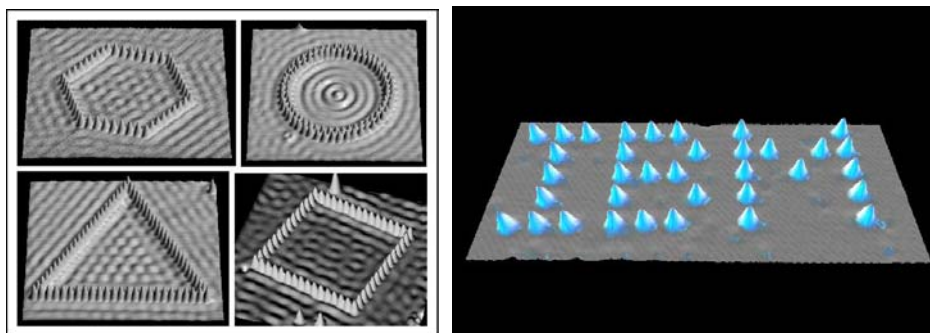


Rys. 3. Ostrze AFM tworzące nanostrukturę w procesie nanolitografii [3].

Wadami metody „top-down”, opartej na technikach fotolitograficznych są wysokie koszty tej techniki oraz bariera możliwej do uzyskania precyzji, jaka pojawia się przy schodzeniu poniżej granicy 100 nm. Przykładowo przy wytwarzaniu ścieżek dla połączeń wewnątrz mikroprocesora mogą pojawić się przebiecia czy zwarcia pomiędzy blisko leżącymi ścieżkami.

Druga z metod jest odwróceniem pierwszej. Metoda „bottom-up” (z dołu do góry), polega na złożeniu żądanej nanostruktury jak z klocków, przy czym klockami są cząsteczki chemiczne, najczęściej molekuły organiczne zdolne do samoorganizacji. Powstanie idei tej metody zawdzięczamy między innymi Richardowi Feynmanowi, który wspominał o możliwości budowania nanostruktur

z pojedynczych atomów w swoim słynnym wykładzie, zatytułowanym *There's plenty of room at the bottom* [4].



Rys. 4. Nanostruktury powstałe przez manipulację atomami za pomocą STM, lab. IBM [5]

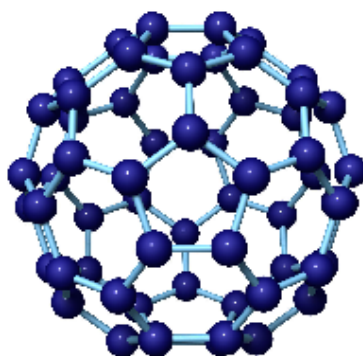
Metoda „bottom-up” została zainspirowana zjawiskami zachodzącymi wewnątrz żywych organizmów. Przykładem takiego zjawiska jest samoorganizacja, czyli samorzutne powstawanie złożonych struktur z mniejszych elementów. Mechanizmem umożliwiającym takie zachowanie jest dążenie całego układu do minimum energii (a tak naprawdę do minimum energii swobodnej lub innego potencjału termodynamicznego). Zatem (pomijając czynności konieczne do ustawienia całego układu na początku) nie jest tu potrzebna ingerencja z zewnątrz, gdyż siłą napędową całego procesu jest prawo fizyki.

Przykładem metody „bottom-up” jest technologia SAM-ów, czyli samorganizowanych monowarstw (ang. Self Assembled Monolayers). Monowarstwy takie powstają w wyniku samoczynnego ułożenia się cząsteczek w pojedynczą warstwę na zadanym podłożu. Cząsteczki SAM mają podłużny kształt i zakończone są atomem, który wiąże całość do podłoża. Wytwarzanie takiej monowarstwy polega na przygotowaniu roztworu z cząsteczkami SAM, zanurzeniu w nim płytki z odpowiednim podłożem, a następnie odczekaniu odpowiednio długiego czasu. Po kilkudziesięciu sekundach od zanurzenia płytki z podłożem, zostają na nim zaadsorbowane cząsteczki SAM. Jednak proces samoorganizacji jest o wiele dłuższy i trwa zwykle około doby. Wynika to z tego, że idealne ułożenie cząsteczek wymaga znalezienia minimum energii swobodnej układu i optymalizacji wszystkich skomplikowanych oddziaływań między zaadsorbowanymi cząsteczkami. Zatem wadą metody „bottom-up” jest głównie długi czas tworzenia nanostruktur.

Przykłady nanostruktur

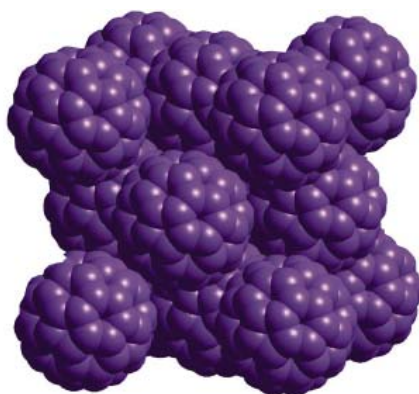
Ogromne znaczenie dla inżynierii materiałowej i tworzenia wielu rodzajów nanostruktur ma odkryta w 1985 roku cząsteczka węgla C_{60} . Nazwano ją fulerem na cześć architekta Buckminstera Fullera, który projektował różne niezwy-

kłe konstrukcje, w tym tzw. kopuły geodezyjne. Fuleren jest trzecią odmianą alotropową węgla, jednak istnieją dwie zasadnicze różnice pomiędzy fulerem a dwiema pozostałymi odmianami, czyli diamentem i grafitem. Po pierwsze, diament i grafit stanowią atomową odmianę węgla (w kryształach diamentu i grafitu podstawową cegiełką jest pojedynczy atom węgla), natomiast fuleren jest jego jedyną formą cząsteczkową (i również tworzy kryształ, gdzie podstawową cegiełką stanowi cząsteczka fulerenu). Po drugie, sieci krystaliczne diamentu czy grafitu są najczęściej zakończone niewysyconymi chemicznie atomami węgla, więc w rzeczywistości kawałek kryształu ma na powierzchni inne pierwiastki niż węgiel, najczęściej wodór, jako najbardziej reaktywny. Natomiast w fulerencie wszystkie wiązania są wysycone.



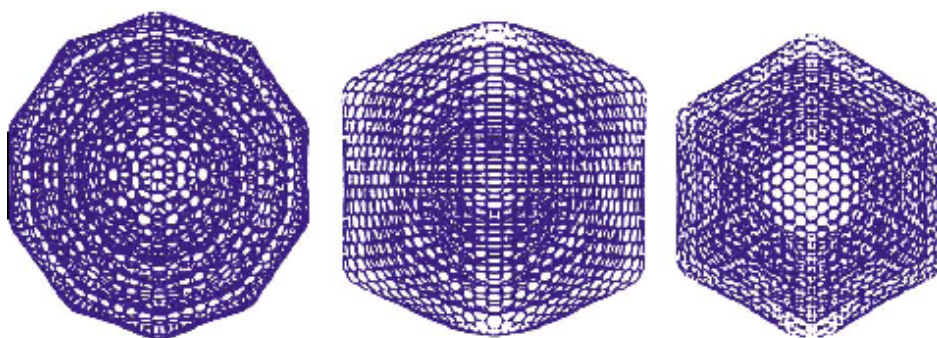
Rys. 5. Cząsteczka fulerenu C_{60}

Cząsteczka fulerenu C_{60} składa się z 12 pierścieni pentagonalnych i 20 pierścieni heksagonalnych i ma średnicę 0,71 nm, a więc mniej niż 1 nanometr. Istnieją też kryształy fulerenu. Podstawowa komórka kryształu fulerenu, zwanego fulerytem, przedstawiona jest na rysunku 6.



Rys. 6. Kryształ fulerenu: fuleryt

Do odkrycia fulerenów przyczyniły się badania podstawowe – symulacje komputerowe atmosfer gwiazd węglowych – czerwonych olbrzymów. Dzięki radioastronomii wykryto obecność dużych cząsteczek organicznych w atmosferach tych gwiazd. Używając metody spektrometrii mas wykryto następnie w gazie węglowym obecność dużych cząsteczek, które – jak się później okazało – były różnego rodzaju fulerenami. Różnego rodzaju, ponieważ C_{60} nie jest jedynym rodzajem fulerenu. Istnieją również cząsteczki C_{70} i większe, np. C_{240} czy C_{540} . W 1992 roku natomiast odkryto istnienie złożonych cząsteczek fulerenów, nazywanych hiperfulerenami. Cząsteczki te zbudowane są jak rosyjskie matryozki - jedna w drugiej. Przykładami hiperfulerenów są C_{960} , C_{1500} , C_{2160} i C_{2940} .



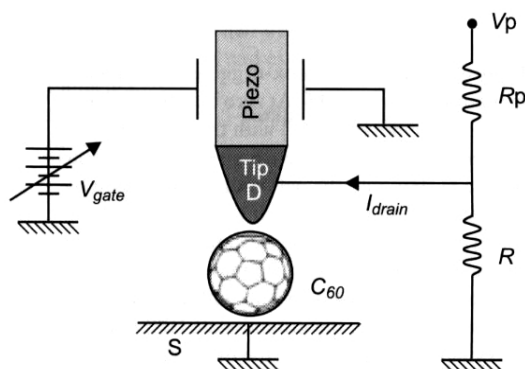
Rys. 7. Hiperfulereny [6]

Cząsteczki fulerenów mają niezliczoną liczbę zastosowań. Przykładowo trwają prace nad stworzeniem polimerów z wykorzystaniem tych cząsteczek. Takie polimery z cząsteczkami fulerenów doczepionymi jako grupy boczne mogłyby posłużyć do stworzenia nowych rodzajów smarów o małym współczynniku tarcia. Byłyby one przydatne w mechanice do ograniczania strat energii w łożyskach czy innych elementach ruchomych. Inne przykładowe zastosowania tych cząsteczek to m.in.: fulereny jako składniki ciekłych atramentów i tonerów do drukarek, składniki wydajnych paliw węglowodorowych, foto-przewodzące kompozyty, katody fulerenowe w ogniwach elektrochemicznych i materiały magnetyczne zawierające warstwy fulerenów.

Jednym z najbardziej obiecujących zastosowań fulerenów jest użycie ich w konstrukcji nowoczesnych ogniw paliwowych (czyli ogniw generujących energię elektryczną w wyniku utleniania dostarczonego do nich paliwa). W ogniwach paliwowych stosuje się tzw. fuleren uwodorniony, czyli fuleren wzbogacony atomami wodoru. Reakcja polega na częściowym rozerwaniu wiązania wielokrotnego węgiel-węgiel w cząsteczce fulerenu. W wyniku tego uzyskuje się nośnik wodoru znacznie pojemniejszy, niż stosowane dotychczas w ogniwach paliwowych wodorki metali. Przykładowo, jeśli jedziemy na wy-

cieczkę z Krakowa do Warszawy (300 km) samochodem napędzanym wodorem, potrzebujemy niecałych 4 kilogramów wodoru. Wymaga to użycia 400 kg wodoru metalu, albo około 70 kg uwodornionego fulerenu.

Innym przykładem wykorzystania cząsteczki fulerenu jest zastosowanie jej jako elementu sterującego prądem w nanotranzystorze elektromechanicznym. Układ taki, z wykorzystaniem ostrza mikroskopu STM i cząsteczki C_{60} , zaproponowano w 1998 (rys. 8).



Rys. 8. Tranzystor elektromechaniczny na pojedynczej molekułe fulerenu [7]

W zależności od napięcia przyłożonego do skanera piezoelektrycznego, na którym umieszczone jest ostrze skanujące mikroskopu, otrzymuje się jego wydłużenie lub skrócenie. Jeśli pomiędzy ostrzem mikroskopu a powierzchnią znajdzie się cząsteczka fulerenu, zostanie ona ściśnięta i otrzymamy zmianę prądu I_{drain} . Przewodność złącza tunelowego w STM silnie zależy od stopnia ściśnięcia cząsteczki fulerenu i wzrasta około stukrotnie dla ściśniętej cząsteczki w porównaniu z cząsteczką nie poddaną naprężeniom mechanicznym.

Zaprezentowana tu skrótowo problematyka wytwarzania i badania nanostruktur w żadnym razie nie wyczerpuje tego niezwykle szerokiego tematu. Nanotechnologia, będąc jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki, codziennie dostarcza informacji na temat nowych materiałów o niezwykłych właściwościach i obiecujących zastosowaniach. Jest to możliwe dzięki interdyscyplinarności tej dziedziny wiedzy, czyli twórczym połączeniu fizyki, głównie fizyki kwantowej, fizyki ciała stałego, chemii, biofizyki, biotechnologii i niezwykle rozwiniętym metodom mikroskopowym opartym na mikroskopii skanującego próbnika (SPM).

Poniżej podano kilka odnośników do materiałów zawartych w Internecie, dzięki którym można pogłębić swoją wiedzę na temat nanostruktur i nanotechnologii.

Polecane strony www:

Bezpłatne internetowe kursy o nanotechnologii:
<http://www.nanonet.pl/>

Definicje:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology>

Badania:
<http://web.mit.edu/newsoffice/topic/nanotech.html>
<http://nanotechweb.org/>
http://www.nsf.gov/news/index.jsp?prio_area=10
<http://www.nanohub.org/>
<http://www.if.uj.edu.pl/ZFD/index.php>
<http://www.if.uj.edu.pl/NANOSAM/>
<http://www.if.uj.edu.pl/pl/ZINM/>

Źródła:

- [1] STM rounds up electron waves at the QM corral, *Physics Today* 46 (11), 17–19 (1993).
- [2] M. Kujawinska, T. Kozacki, M. Jóźwik, Zakład Techniki Optycznej, Instytut mikro-mechaniki i fotoniki, Wydział Mechatroniki, Politechnika Warszawska, <http://zto.mchtr.pw.edu.pl/download/98.pdf> ISBN 2-88238-004-6
- [3] Piner R.D.; Zhu J.; Xu F.; Hong S.; Mirkin C.A., *Dip Pen Nanolithography*, Science, 1999, 283, 661–663.
- [4] Richard P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom. An Invitation to Enter a New Field of Physics*, 29.12.1959, American Physical Society, California Institute of Technology, Engineering and Science.
- [5] D.M. Eigler, E.K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*, „Nature” 344, 524-526 (1990).
- [6] Kroto, „Nature” 1992, 359, 670; Ugarte, „Nature” 1992, 359, 707.
- [7] C. Joachim, J. Gimzewski, Chem. Phys. Lett. 265, 353 (1997).